

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-166491

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/11
B41N 1/14
C08J 7/04
G03F 7/00
G03F 7/09
// C08L101:00

(21)Application number : 2000-121177

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.2000

(72)Inventor : KAWAMURA KOICHI
ODA AKIHISA
AOSHIMA NORIO

(30)Priority

Priority number : 11277010 Priority date : 29.09.1999 Priority country : JP

(54) SUPPORTING BODY FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND MASTER PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a supporting body for a positive or negative lithographic printing plate and to provide a master plate for a lithographic printing plate by using that supporting body in which a hydrophilic layer has high hydrophilicity and excellent bonding force with a supporting body and the contaminating property during printing is improved so that no contamination is caused even under severe printing conditions.

SOLUTION: The plate has a hydrophilic layer and an image forming layer on a supporting body. The hydrophilic layer consists of a polymer compound directly and chemically bonded to the surface of the supporting body and having hydrophilic functional groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-166491

(P 2 0 0 1 - 1 6 6 4 9 1 A)

(43) 公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)	
G03F 7/11	503	G03F 7/11	503	2H025
B41N 1/14		B41N 1/14		2H096
C08J 7/04	CER	C08J 7/04	CER T	2H114
	CEZ		CEZ T	4F006
	CFJ		CFJ T	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-121177(P 2000-121177)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成12年4月21日(2000.4.21)	(72) 発明者	川村 浩一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-277010	(72) 発明者	小田 晃央 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成11年9月29日(1999.9.29)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
(33) 優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版

(57) 【要約】

【課題】 親水性層の親水性が高くかつ支持体との結合力が優れ、特に印刷汚れ性が改善され、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる、ポジ型またはネガ型の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層と画像形成層とを順に有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を有することを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項 2】 前記親水性層が、親水性官能基を有する高分子化合物からなり、かつ該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物であるか、又は支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版用支持体。

【請求項 3】 支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層と画像形成層とを順に有することを特徴とする平版印刷版用原版。

【請求項 4】 前記親水性層が、親水性官能基を有する高分子化合物からなり、かつ該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物であるか、又は支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる高分子化合物であることを特徴とするまたは請求項 3 に記載の平版印刷版用原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な親水性層を有する平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版に関し、特に、感度及び汚れ性に優れた、ポジ型およびネガ型の両方の形態を採ることができる平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、平版印刷版に用いる親水性基板又は親水性層としては、陽極酸化されたアルミ基板、若しくはさらに親水性を上げるためにこの陽極酸化されたアルミ基板をシリケート、ポリビニルホスホン酸（特開平 7-1853 号）、ポリビニル安息香酸などの下塗り剤で処理された基板又は親水性層が用いられてきた。これらアルミ支持体を用いた親水化基板若しくは親水性層に関する研究が盛んに行われている。また、特開昭 59-101651 号には、感光層の下塗り層としてスルホン酸基を有するポリマーを使用する技術が記載されている。

【0003】 一方、アルミの様な金属支持体を用いず PET（ポリエチレンフタレート）、セルロースアセテートなどのフレキシブルな支持体を用いたときの親水性層に関しては、特開平 8-292558 号に記載の親水性

ポリマーと疎水性ポリマーとからなる膨潤親水層、EP 0709228 号に記載のマイクロポーラスな親水性架橋シリケート表面を有する PET 支持体、特開平 8-272087 号、及び特開平 8-507727 号に記載の親水性ポリマーを含有し加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層、等の様な技術が知られている。

【0004】 これらの親水性層は、印刷開始時に汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版を与えたが、実用的な観点からさらなる親水性層の親水性がより高く、より厳しい印刷条件においても、汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版用原版が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、前記従来における諸問題を解決することであり、すなわち、親水性層の親水性が高くかつ支持体との結合力が優れ、特に印刷汚れ性が改善され、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる、ポジ型またはネガ型の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成すべく、高い親水性を保持しかつ支持体基板から剥離しない親水性層について鋭意検討した結果、例えば、PET フィルム表面をグロー処理（酸素のプラズマを真空中で照射）を施し、PET フィルム表面にラジカル等の活性種を誘起させ、これによって反応を開始する親水性基を有するモノマーを加え重合させる表面グラフト重合により得た高分子化合物の層、すなわち、高分子鎖の末端が支持体基板に化学結合させた親水性層を用いた場合に、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

（1）支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を有することを特徴とする平版印刷版用支持体。

（2）前記親水性層が、親水性官能基を有する高分子化合物からなり、かつ該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物であるか、又は支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる高分子化合物であることを特徴とする前記（1）に記載の平版印刷版用支持体。

（3）支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層と画像形成層とを順に有することを特徴とする平版印刷版用原版。

（4）前記親水性層が、親水性官能基を有する高分子化

合物からなり、かつ該高分子化合物が高分子鎖の末端で直接化学的に支持体表面に結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物であるか、又は支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている親水性官能基を有する直鎖状高分子化合物とからなる高分子化合物であることを特徴とする前記 (3) に記載の平版印刷版用原版。

【 0 0 0 7 】本発明者らは上記のように非常に高い親水性を発現する技術として支持体基板の表面にグラフトした親水性ポリマーを使用することを特徴とした親水性層を使用することで問題を解決した。すなわち、該親水性層は親水性官能基を有する高分子化合物からなり、かつそれが支持体表面に化学結合している親水性層であり、該高分子化合物が支持体表面と該高分子鎖の末端で直接もしくは支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物に化学結合により支持体表面に結合されていることを特徴とした親水性層を使用した平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版を作製することにより問題を解決することが可能となった。

【 0 0 0 8 】また、従来から親水性層の親水性を上げるためには親水層中の保水量を高めれば良いことが分かっている。しかし、従来の親水性層では保水量を高めようとすると、膜の膨潤性が大きくなり膜の構造が弱くなり膜強度が低下する、もしくは支持体と親水性層との密着性が悪くなることが問題であった。本発明の特徴である、親水性官能基を有する高分子化合物が支持体表面に直接化学的に結合した親水性層として、表面親水性グラフトポリマーの形態を採用した場合、該ポリマー鎖は支持体表面に結合した以外は束縛のない構造をしており、水が入り込みやすく保水量が大きい特徴を有する。実際、文献などでは表面親水性グラフトポリマーは水を多く吸収し大きく膨潤することが報告されている。また一方、表面親水性グラフトポリマーはポリマー鎖の末端が支持体表面に直接化学結合にて結合しているため膨潤しても支持体との密着性が悪くなることは無い。このようにして、従来の技術ではトレードオフの関係にあった保水性と密着性の関係を解決することにより本発明の効果が発揮されたものと考えられる。さらに本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版は高分子化合物が直接化学結合している支持体表面 (固体表面) が粗面化されていることが好ましい。後述のように固体表面に凹凸を付与することにより、非画像部領域の親水性が高く、疎水性／親水性のディスクリミネーションの程度が増強され、印刷時の汚れ性に優れるという特長を有する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】以下に本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版について詳細に説明する。本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた

平版印刷版用原版の特徴である、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する親水性層の構成としては、特に限定されないが、具体的には、親水性官能基を有する高分子鎖の末端が直接化学的に支持体表面に結合された親水性層、又は支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている直鎖状高分子化合物とからなる親水性層の構成が挙げられる。上記の具体的な親水性層は、種々の手段を用いて作製することが可能である。その一つとしては表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて作製される。

〔表面グラフト重合についての説明〕グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって開始する別の単量体を重合し、グラフト (接ぎ木) 重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

【 0 0 1 0 】本発明を実現するための表面グラフト重合法としては文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。たとえば、新高分子実験学 1 0 、高分子学会編、1 9 9 4 年、共立出版 (株) 発行、P 1 3 5 には表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS (株) 、竹内監修、1 9 9 9 、2 発行、p 2 0 3 、p 6 9 5 には、 γ 線、電子線などの放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては特開昭 6 3 - 9 2 6 5 8 号公報、特開平 1 0 - 2 9 6 8 9 5 号公報および特開平 1 1 - 1 1 9 4 1 3 号公報に記載の方法を使用することができる。

【 0 0 1 1 】本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版の特徴である高分子化合物鎖の末端が直接に化学的に結合された親水性層 (表面グラフト層) を作成するための手段としてはこれらの他、高分子化合物鎖の末端にトリアルコキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基などの反応性官能基を付与し、これと平版印刷版用原版の支持体表面官能基とのカップリング反応により形成することもできる。なお、平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版の支持体表面とは、その表面に、親水性官能基を有する高分子化合物の末端が直接または幹高分子化合物を介して化学的に結合する層を示すものであり、本発明の平版印刷版用原版の支持体自体であってもよく、また該支持体上に別途に設けた層であってもよい。

【 0 0 1 2 】また、支持体表面に化学的に結合されている幹高分子化合物と該幹高分子化合物に高分子鎖の末端で結合されている直鎖状高分子化合物とからなる親水性層を作成するための手段としては、支持体表面官能基とカップリング反応しうる官能基を幹高分子分子の側鎖に付与し、グラフト鎖として親水性官能基を有する高分子化合物鎖を組み込んだグラフト高分子化合物を合成

し、この高分子と支持体表面官能基とのカップリング反応により形成することもできる。

【0013】〔親水性官能基の説明〕次に、本発明の平版印刷版用支持体及び平版印刷版用原版の親水性層を形成する表面グラフト親水性高分子化合物が有する親水性官能基および親水性層の具体的作成方について説明する。親水性官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、アミノ基およびその塩、アミド基、水酸基、エーテル基、ポリオキシエチレン基などを挙げることができる。

【0014】（表面グラフト親水性高分子を有する親水性層の具体的作製方法）プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては上記記載の文献、およびY. Ikada et al, Macromolecules vol. 19, page 1804 (1986)などの記載の方法にて作成することができる。具体的にはPETなどの高分子表面をプラズマ、もしくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることにより親水性層をえることができる。本発明においてとくに有用な親水性官能基を有する親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることが出来る。例えば、（メタ）アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン酸塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-スルホエチレン（メタ）アクリレート、3-スルホプロピレン（メタ）アクリレートもしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、などを使用することができる。

【0015】〔平版印刷版用原版の構成の説明〕本発明による平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版用原版の構成は支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合しかつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を有する平版印刷版用支持体上に、画像形成層（感光層、もしくは感熱層）を有する。なお、本発明の平版印

刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版の支持体表面とは、その表面に親水性官能基を有する高分子化合物の末端が直接または幹高分子化合物を介して化学的に結合しうる官能基を有する表面を示すものであり、本発明の平版印刷版用原版の支持体自体であってもよく、また該支持体上に別途に設けた層であってもよい。本発明の画像形成層をIRレーザーなどの熱で記録する場合には光熱変換物質を該平版印刷版のどこかに含有させておくことが好ましく、特に親水性層、支持体表面層、支持体のいずれかもしくは支持体表面層と支持体との間に添加しておくことが好ましい。

【0016】（支持体表面の説明）該支持体表面とは、本発明の親水性官能基を有する高分子化合物（親水性ポリマー）を表面グラフト化するのに適した表面を意味し、この機能を発現する限りどのような形態でも可能である。例えば、支持体表面は無機、有機のどれでも良い。また支持体表面の極性は親水性であってもまた疎水性であっても良い。また支持体表面が支持体の一部となっても良く、この場合には支持体表面と支持体とを一つにすることができる。また支持体表面としては支持体の表面処理をすることでも本発明の支持体表面の機能を発揮することができ、この場合には表面処理した支持体を支持体表面を含む支持体として使用することができる。なお、前記のように本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版の親水性層の高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましい。

【0017】無機、有機の内、特に、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法により本発明の親水性ポリマーを合成する場合には、有機表面であることが好ましく、特に有機ポリマーの表面であることが好ましい。また有機ポリマーとしてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、メラミン系樹脂、フォルマリン樹脂などの合成樹脂、ゼラチン、カゼイン、セルロース、デンプンなどの天然樹脂のいずれも使用することができるが、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法などではグラフト重合の開始が有機ポリマーの水素の引き抜きから進行するため、水素が引き抜かれやすいポリマー、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂などを使用することが、特に製造適性の点で好ましい。またこれらの内、支持体を兼ねるという観点から、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂などが特に好ましい。

【0018】次に、本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版の他の特徴は前記親水性層

の高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましいことである。本発明で用いられる支持体表面（固体表面）の凹凸について説明する。

〔表面凹凸の規定〕 2 次元粗さパラメータの中心線平均粗さ R_a が $0.1 \sim 1 \mu m$ 、最大高さ R_y が $1 \sim 10 \mu m$ 、十点平均粗さ R_z が $1 \sim 10 \mu m$ 、凹凸の平均間隔 S_a が $5 \sim 80 \mu m$ 、局部山頂の平均間隔 S が $5 \sim 80 \mu m$ 、最大高さ R_t が $1 \sim 10 \mu m$ 、中心線山高さ R_p が $1 \sim 10 \mu m$ 、中心線谷深さ R_v が $1 \sim 10 \mu m$ である。上記 2 次元粗さパラメータは以下の定義に基づくものである。

中心線平均粗さ R_a ：粗さ曲線から中心線の方に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取りの中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を算術平均した値。

最大高さ R_t ：粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線の間隔を、粗さ曲線の縦倍率の方向に測定した値。

十点平均粗さ：粗さ曲線からその平均値の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方向に測定した、最も高い山頂から 5 番目までの山頂の標高 (Y_p) の絶対値の平均値と、最も低い谷底から 5 番目までの谷底の標高 (Y_v) の絶対値の平均値との和をマイクロメートル (μm) で表した値。

凹凸の平均間隔 S_a ：粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において一つの山及びそれに隣り合う一つの谷に対応する平均線の和を求め、この多数の凹凸の間隔の算術平均値をミリメートル (mm) で表した値。

局部山頂の平均間隔 S ：粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において隣り合う局部山頂間に対応する平均線の長さを求め、この多数の局部山頂の間隔の算術平均値をミリメートル (mm) で表した値。

最大高さ R_t ：粗さ曲線から基準長さだけ抜き取った部分の中心線に平行な 2 直線で抜き取り部分を挟んだときの 2 直線の間隔の値。

中心線高さ R_p ：粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最高の山頂を通る直線との間隔の値。

中心線谷深さ R_v ：粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最深の谷底を通る直線との間隔の値。

【 0 0 1 9 】 〔凹凸表面の作成方法〕

〔作成法の種類〕 固体表面に粗面を設けるためには、様々な手段を採用することができる。例えば、固体表面の表面をサンドブラスト加工やブラシ加工などで機械的にこすり、表面を削って凹部を形成し、粗面を設けることができる。また、機械的エンボス加工でも凹凸を設けることができる。さらに、グラビア印刷などで表面に凸部

を形成して粗面を設けてもよい。固体微粒子（マツト剤）を含有する層を、塗布あるいは印刷のような手段で固体表面の表面に形成して粗面を設けてもよい。固体微粒子は、高分子フィルムを作成する段階で高分子フィルム中に含有させ（内添し）、高分子フィルム表面に凹凸を形成することもできる。さらに、溶剤処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、X 線照射処理等を用いて粗面を形成することもできる。以上の手段を組み合わせる実施してもよい。サンドブラスト加工もしくは樹脂の印刷により粗面を形成する手段もしくは固体微粒子を添加して凹凸を形成する手段が、特に好ましく実施できる。

【 0 0 2 0 】 〔固体微粒子法〕 上記固体微粒子としては、金属微粒子、金属酸化物微粒子、有機または無機の高分子または低分子微粒子などの様々な種類の物質を利用できる。微粒子の具体例としては、銅粉、スズ粉、鉄粉、酸化亜鉛粉、酸化珪素粉、酸化チタン粉、酸化アルミニウム粉、二硫化モリブデン粉、炭酸カルシウム粉、クレイ、マイカ、コーンスターチ、窒化ホウ素、シリコーン樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、フッ素樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、アクリロニトリル共重合体樹脂粒子、ステアリン酸亜鉛およびベヘン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子の平均粒子径は、 $0.05 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上であることがさらに好ましい。微粒子をシート表面に付着させる、あるいは微粒子含有層をシート表面に設ける場合、微粒子の平均粒子径は粗面の凹凸の大きさとほぼ対応する。微粒子をシート中に内添する場合、粗面の凹凸の大きさは微粒子の平均粒子径とシートの厚さにより決定される。従って、後者の場合は最適な凹凸の大きさを得るため、シートと微粒子の組み合わせにより実験的に最適な粒子径を決定する必要がある。

【 0 0 2 1 】 支持体表面に固体微粒子を固定して凹凸を形成する方法の具体例としては、フィルム形成の前に固体微粒子を添加しフィルムを形成する方法、固体微粒子をバインダーに分散させた液を塗布乾燥させる方法、フィルム形成後に微小粒子を機械的圧力でフィルム中に押し込む方法、フィルム形成後に固体微粒子を電着する方法等が挙げられる。フィルム形成の前に固体微粒子を添加しフィルムを形成する方法の具体的な方法としては次のような例を挙げることができる。固体微粒子として顔料を配合した PET マスターバッチを溶融押出し後、冷却ドラム上に成膜し、次いで縦方向・横方向の順に延伸し、最後に熱処理することにより、凹凸のある PET フィルムが得られる。顔料には酸化チタン、アルミナ、シリカのうち、1 種または 2 種以上を配合したものを用いることができる。フィルムの中心線平均表面粗さは配合する顔料の粒径と配合量で調整できる。例えば、顔料の粒径が $1 \sim 10 \mu m$ 程度のものを 0.5 ～ 5 重量% 程度配合することにより調整でき、顔料の粒径が大きい程、

配合量が多い程中心線平均表面粗さは増大する。目的の凹凸表面を得るためには、顔料の粒径を決定し、配合量を調整する必要がある。

【0022】（サンドブラスト法）サンドブラストとは細かい粒度の研削材を高分子フィルム表面に高速投射することによりフィルム表面に凹凸をつける方法である。サンドブラスト処理は公知の方法でよく、例えばカーボランダム（炭化珪素粉）、金属粒子等を圧搾空気と共にフィルム表面に強力に吹き付け、その後水洗乾燥を経て目的を達成することができる。サンドブラスト処理によるフィルムの中心線平均表面粗さの制御は、吹き付ける粒子の粒径、処理量（面積当たりの処理頻度）により行うことができ、粒子の粒径が大きくなる程、処理量が多くなる程、フィルム表面の中心線平均表面粗さは大きくなる。さらに詳しくは、サンドブラスト処理は、研削材を圧搾空気でフィルム表面に吹き付けることにより表面処理を行うものであり、それによって形成される凹凸は、サンドブラスト処理の条件により調整される。処理条件としてはサンドブラスト吹き出しノズルから研削材を吹き出してフィルムに吹き付けるのであるが、研削材の吹き出し量（ブラスト量）、サンドブラスト吹き出しノズルとフィルムとの角度及び間隔（ブラスト角度、ブラスト距離）を調整する必要がある。そして、エアチャンバーから送り出す圧搾空気によってホッパー内の研削材をサンドブラスト吹き出しノズルから吹き出させてフィルム表面に吹き付けることにより、適正化した処理条件でサンドブラスト処理をするのである。これらの方法は具体的にはたとえば、特開平8-34866号公報、特開平11-90827号公報、特開平11-254590号公報などに公知の方法として記載されている。ここで、かかるサンドブラスト処理における処理条件は、処理後に研削材や被研削物がフィルム表面に残らず、また、フィルムの強度が低下しないような条件にする必要があるが、かかる処理条件は経験的に適宜設定することができる。具体的には、研削材としてはけい砂その他の研削材が用いられるが、特に粒径が0.05～10mm、更には0.1～1mmのけい砂を用いることが好ましい。また、ブラスト距離は100～300mmとするのが好ましく、ブラスト角度は45～90度、更には45～60度とするのが好ましい。また、ブラスト量は1～10kg/min とすることが好ましい。サンドブラスト処理により、ポリイミドフィルム表面に該研削材や被研削物が残らないようにし、更に研削深さを制御するためである。なお、研削深さは0.01～0.1μmにとどめることが好ましく、それによりフィルムの強度が低下しないようにすることができる。

【0023】（親水性層および画像形成層の膜厚）親水性層：0.001g/m² から10g/m² まで、好ましくは0.01g/m² から5g/m² まで、少なすぎると親水性の効果が発現しない、多すぎると画像形成層との密着が悪くなり、耐刷性が低下する。画像形成層：0.1g/m² から

10g/m² まで、好ましくは0.5g/m² から5g/m² まで、少なすぎると耐刷性が低下、多すぎると印刷物の細線再現性が悪くなる。

【0024】〔画像形成層の説明〕

（感光性層若しくは感熱性層）本発明において、親水性層上に設けられる画像形成層（感光性層若しくは感熱性層）は、ポジ作用感応性組成物又はネガ作用感応性組成物を含有してなる。

【0025】（ポジ作用感応性組成物）本発明において、ポジ作用感応性組成物としては、以下に示す従来公知のポジ作用感応性組成物〔（a）～（b）〕を用いることが好適である。

【0026】（a）ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とを含有してなる従来から用いられているコンベンショナルポジ作用感光性組成物。

（b）酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性化合物と酸発生剤との組み合わせを含有してなる化学増幅型ポジ作用感光性組成物。

【0027】上記（a）及び（b）は、いずれも当分野においてはよく知られたものであるが、以下に示すポジ作用感応性組成物（（c）～（e））と組み合わせて用いることがさらに好適である。

【0028】（c）特開平10-282672号に記載の現像処理不要な平版印刷版を作製することが出来る、スルホン酸エステルポリマーと赤外線吸収剤とを含有してなるレーザー感応性ポジ組成物。

（d）EP652483号、特開平6-502260号に記載の現像処理不要な平版印刷版を作製することが出来る、カルボン酸エステルポリマーと、酸発生剤若しくは赤外線吸収剤とを含有してなるレーザー感応性ポジ組成物。

（e）特開平11-095421号に記載のアルカリ可溶性化合物、及び熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含有してなるレーザー感応性ポジ組成物。

（f）アルカリ現像溶出型ポジ平版印刷版を作製することができる、赤外線吸収剤、ノボラック樹脂、及び溶解抑制剤を含有してなるアルカリ現像溶出ポジ型組成物。

【0029】上記（a）～（f）で示したポジ作用感応性組成物で用いられる化合物を以下に説明する。

「酸発生剤」ポジ作用感応性組成物において使用される酸発生剤は、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができる、これらを適宜選択して使用することができる。

【0030】例えば、S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T.S.Bal et al., Polymer, 21,423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4、

0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号、特開平 3 - 1 4 0, 1 4 0 号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al., *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al., *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct(1988)、米国特許第 4, 0 6 9, 0 5 5 号、同 4, 0 6 9, 0 5 6 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第 1 0 4, 1 4 3 号、米国特許第 3 3 9, 0 4 9 号、同第 4 1 0, 2 0 1 号、特開平 2 - 1 5 0, 8 4 8 号、特開平 2 - 2 9 6, 5 1 4 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al., *J.Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al., *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第 3 7 0, 6 9 3 号、米国特許第 3, 9 0 2, 1 1 4 号、欧州特許第 2 3 3, 5 6 7 号、同 2 9 7, 4 4 3 号、同 2 9 7, 4 4 2 号、米国特許第 4, 9 3 3, 3 7 7 号、同 4 1 0, 2 0 1 号、同 3 3 9, 0 4 9 号、同 4, 7 6 0, 0 1 3 号、同 4, 7 3 4, 4 4 4 号、同 2, 8 3 3, 8 2 7 号、独国特許第 2, 9 0 4, 6 2 6 号、同 3, 6 0 4, 5 8 0 号、同 3, 6 0 4, 5 8 1 号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al., *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0 0 3 1】米国特許第 3, 9 0 5, 8 1 5 号、特公昭 4 6 - 4 6 0 5 号、特開昭 4 8 - 3 6 2 8 1 号、特開昭 5 5 - 3 2 0 7 0 号、特開昭 6 0 - 2 3 9 7 3 6 号、特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 5 号、特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 7 号、特開昭 6 2 - 5 8 2 4 1 号、特開昭 6 2 - 2 1 2 4 0 1 号、特開昭 6 3 - 7 0 2 4 3 号、特開昭 6 3 - 2 9 8 3 3 9 号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al., *J.Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al., *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D.Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平 2 - 1 6 1 4 4 5 号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al., *J.Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichman et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al., *J.Photochem.*, 36, 85, 39, 3 17(1987)、B.Amit et al., *Tetrahedron Lett.*, (24) 2 205(1973)、D.H.R.Barton et al., *J.Chem. Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al., *J.Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein et al., *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al., *J. Am. C* 50

hem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al., *J. Imaging Technol.*, 11(4), (1985)、H.M.Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al., *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S.Hayase et al., *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al., *J.Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第 0 2 9 0, 7 5 0 号、同 0 4 6, 0 8 3 号、同 1 5 6, 5 3 5 号、同 2 7 1, 8 5 1 号、同 0, 3 8 8, 3 4 3 号、米国特許第 3, 9 0 1, 7 1 0 号、同 4, 1 8 1, 5 3 1 号、特開昭 6 0 - 1 9 8 5 3 8 号、特開昭 5 3 - 1 3 3 0 2 2 号等に記載の 0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、TUNOOKA et al., *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al., *J.Rad. Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al., *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al., *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第 0 1 9 9, 6 7 2 号、同 8 4 5 1 5 号、同 1 9 9, 6 7 2 号、同 0 4 4, 1 1 5 号、同 0 1 0 1, 1 2 2 号、米国特許第 4, 6 1 8, 5 5 4 号、同 4, 3 7 1, 6 0 5 号、同 4, 4 3 1, 7 7 4 号、特開昭 6 4 - 1 8 1 4 3 号、特開平 2 - 2 4 5 7 5 6 号、特開平 3 - 1 4 0 1 0 9 号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0 0 3 2】また、酸発生剤をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M.E.Woodhouse et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al., *J.Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y.Yamada et al., *Makromol. Chem.* 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第 3, 8 4 9, 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号等に記載の化合物を用いることができる。さらに、V.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、A. Abad et al., *Tetrahedron Lett.*, (4) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al., *J.Chem. Soc.*, (C), 329(1970)、米国特許第 3, 7 7 9, 7 7 8 号、欧州特許第 1 2 6, 7 1 2 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0 0 3 3】本発明において、酸発生剤の添加量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分に対し、通常 0. 0 0 1 ~ 4 0 重量%程度であり、0. 0 1 ~ 2 0 重量%が好ましく、0. 1 ~ 5 重量%がさらに好ましい。

【0 0 3 4】「アルカリ可溶性化合物」ポジ作用感応性

組成物において使用されるアルカリ可溶性化合物は、ポジ型に適用される場合には、溶解抑制剤との共存下によりアルカリ可溶性が低下し、溶解抑制剤の分解により、アルカリ可溶性が回復するアルカリ可溶性化合物である。

【0035】ポジ作用感応性組成物において使用されるアルカリ可溶性化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アクリル樹脂等を挙げることができる。本発明で使用されるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を、酸性条件下で縮合させて得られる樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*o*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*o*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*o*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、*m*-*p*混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(*o*-, *m*-, *p*-又は*m*-/*p*-, *m*-/*o*-, *o*-/*p*-混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂等が挙げられる。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800~200,000で、数平均分子量が400~60,000のものが好ましい。

【0036】ポジ作用感応性組成物において使用されるノボラック樹脂以外のアルカリ可溶性化合物としては、例えばポリヒドロキシスチレン類、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸共重合体、アルカリ可溶性基を有するアクリル系ポリマー、アルカリ可溶性基を有するウレタン型ポリマー等が挙げられる。ここでアルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、イミド基等が挙げられる。

【0037】また、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、*p*-ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸共重合体等のヒドロキシスチレン系ポリマーを用いる場合には重量平均分子量が2,000~500,000、さらに、4,000~300,000のものが好ましい。

【0038】アルカリ可溶性基を有するアクリル系ポリマーの例としては、メタクリル酸-ベンジルメタクリレート共重合体、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリルアミド)、ポリ(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート)、ポリ(2,4-ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート)や、特願平8-211731明細書に記載のポリマー等が挙げられる。これらのアクリル系ポリマーは重量平均分子量が2,000~500,000、好ましくは4,000~

300,000のものが好ましい。

【0039】アルカリ可溶性基を有するウレタン型ポリマーの例としては、ジフェニルメタンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート、テトラエチレンジリコール、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を反応させて得られる樹脂等が挙げられる。これらのアルカリ可溶性ポリマーのうち、ヒドロキシスチレン系ポリマー及びアルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体は現像性の点で好ましい。

【0040】本発明において、アルカリ可溶性化合物は、酸分解性基で保護されていてもよく、該酸分解性基としては、エステル基、カーバメイト基等が挙げられる。

【0041】本発明において、これらのアルカリ可溶性化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、10~90重量%程度であり、20~85重量%が好ましく、30~80重量%がさらに好ましい。アルカリ可溶性化合物の含有量が10重量%未満であると感光性層若しくは感熱性層の耐久性が悪化し、また、90重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。また、これらのアルカリ可溶性化合物は、1種類のみで使用してもよいし、あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0042】「溶解阻止剤」ポジ作用感応性組成物において使用される溶解阻止剤とは、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる化合物である。該溶解阻止剤としては、*t*-ブチルエステル、*t*-ブチルカーバメート、アルコキシエチルエステル、等のレジスト分野で用いられている化学増幅系の酸分解性基で保護されたカルボン酸、フェノール化合物等が挙げられる。

【0043】本発明において、溶解阻止剤の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、5~90重量%程度であり、10~80重量%が好ましい。

【0044】好適なキノンジアジド化合物類としては、*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性化合物の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されている

ようなベンゾキノーン（１，２）－ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノーン（１，２）－ジアジド－５－スルホン酸クロライドとピロガロール－アセトン樹脂とのエステル、米国特許第 3,046,120 号及び同第 3,188,210 号等に記載されているベンゾキノーン（１，２）－ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノーン（１，２）－ジアジド－５－スルホン酸クロライドとフェノール－ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0045】さらにナフトキノーン（１，２）－ジアジド－４－スルホン酸クロライドとフェノール－ホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール－ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン（１，２）－ジアジド－４－スルホン酸クロライドとピロガロール－アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許関連の文献に報告があり知られている。例えば、特開昭 47-5303 号、特開昭 48-63802 号、特開昭 48-63803 号、特開昭 48-96575 号、特開昭 49-38701 号、特開昭 48-13354 号、特公昭 41-11222 号、特公昭 45-9610 号、特公昭 49-17481 号、米国特許第 2,797,213 号、同第 3,454,400 号、同第 3,544,323 号、同第 3,573,917 号、同第 3,674,495 号、同第 3,785,825 号、英国特許第 1,227,602 号、同第 1,251,345 号、同第 1,267,005 号、同第 1,329,888 号、同第 1,330,932 号、ドイツ特許第 854,890 号等に記載されているものを挙げることができる。

【0046】本発明において、 α -キノンジアジド化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、1～50 重量％程度であり 5～30 重量％が好ましく、10～30 重量％がさらに好ましい。これらの化合物は単独で使用するができるが、数種の混合物として使用してもよい。 α -キノンジアジド化合物の含有量が 1 重量％未満であると画像の記録性が悪化し、一方、50 重量％を超えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0047】本発明において、 α -キノンジアジド化合物以外の上記化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、1～50 重量％程度であり、5～30 重量％が好ましく、10～30 重量％が好ましい。

【0048】（ネガ作用感応性組成物）本発明において、ネガ作用感応性組成物としては、以下に示す従来公知のネガ作用感応性組成物（（g）～（h））を用いることができる。

【0049】（g）光架橋性基を有するポリマー、アジド化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

（h）特開昭 59-101651 号に記載のジアゾ化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

（i）US 262276 号、特開平 2-63054 号に記載の光重合開始剤、付加重合性不飽和化合物を含有してなる光重合性ネガ作用感応性組成物。

（h）特開平 11-095421 号記載のアルカリ可溶性化合物、酸発生剤、酸架橋性化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

【0050】上記（g）～（h）で示したネガ作用感応性組成物で用いられる化合物を以下に説明する。

【0051】「光架橋性基を有するポリマー」ネガ作用感応性組成物において使用される光架橋性基を有するポリマーは、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋性基を有するポリマーが好ましく、例えば、US 5064747 号に記載び分子の主鎖又は側鎖に $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ のような光架橋性基を有するポリマー；特公昭 54-15711 号に記載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭 60-165646 号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂；特開昭 60-203630 号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭 57-42858 号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホニル基を有するポリエテル樹脂；特開昭 59-208552 号に記載の側鎖にアジド基とカルボキシル基を有する重合体等が使用できる。本発明において、光架橋性基を有するポリマーの含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、5～100 重量％程度であり、10～95 重量％が好ましく、20～90 重量％が好ましい。

【0052】「アジド化合物」ネガ作用感応性組成物において使用されるアジド化合物としては、2,6-ビス（4-アジドベンザール）-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィド等が挙げられる。本発明において、アジド化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、5～95 重量％程度であり、10～90 重量％が好ましく、20～80 重量％がさらに好ましい。

【0053】「アルカリ可溶性化合物」ネガ作用感応性組成物において使用されるアルカリ可溶性化合物は、前記ポジ作用感応性組成物に用いられるアルカリ可溶性化合物と同様である。

【0054】「ジアゾ化合物」ネガ作用感応性組成物において使用されるジアゾ樹脂としては、例えばジアゾアリアルアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば 4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン 4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジ

フェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4, 4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩である。この際の有機酸としては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

【0055】更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0056】本発明において、ジアゾ樹脂の含有量は、感光性層若しくは感熱性層全固形分に対して、0~40重量%程度が好ましい。また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

【0057】「光重合開始剤及び付加重合性不飽和化合物」ネガ作用感応性組成物において使用される付加重合性不飽和化合物及び光重合開始剤としては、米国特許第2, 760, 863号、同第3, 060, 023号、特開昭62-121448号等に記載の2個またはそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物及び光重合開始剤が挙げられる。

【0058】本発明において、付加重合性不飽和化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層全固形分に対して、5~95重量%程度であり、5~80重量%が好ましい。また、光重合開始剤の含有量は、感光性層若しくは感熱性層全固形分に対して、1~80重量%程度であり、5~50重量%が好ましい。

【0059】「酸発生剤」ネガ作用感応性組成物において使用される酸発生剤は、前記ポジ作用感応性組成物で用いられる酸発生剤と同様である。

【0060】「酸架橋性化合物」ネガ作用感応性組成物において使用される酸架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように

塩基性条件下で縮合させた化合物、同様にして、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4, 4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2, 082, 339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子量が500~1000, 000で数平均分子量が200~50, 000のものが好ましい。

【0061】他の好ましい例としては、EP-A第0, 212, 482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0, 133, 216号、DE-A第3, 634, 671号、DE第3, 711, 264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。さらに他の好ましい例は、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチル-及びジフェニル-シランジオール、並びに既に予備縮合され且つこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、EP-A第0, 377, 155号に開示されたものを使用できる。

【0062】〔その他の成分〕本発明の平版印刷原版の感光性層若しくは感熱性層には、種々の平版印刷版の特性を得るため、必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。

【0063】本発明の平版印刷原版の感光性層若しくは感熱性層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）など、あるいは特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。これらの染料は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。尚、添加量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

【0064】また、本発明の平版印刷原版の感光性層若しくは感熱性層には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の平版印刷原版の感光性層若しくは感熱性層に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0065】更に本発明の平版印刷原版の感光性層若しくは感熱性層には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタアクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0066】これら以外にも、前述のオニウム塩やハロアルキル置換されたs-トリアジン、及びエポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには特願平7-18120号に記載のヒドロキシメチル基を持つフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物等を添加してもよい。

【0067】本発明において、感光性層若しくは感熱性層は、通常前記各成分を溶媒に溶かして、親水性層上に塗布することにより形成される。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃

度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる親水性層上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷原版についていえば一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0068】本発明における平版印刷原版の感光性層若しくは感熱性層には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0069】本発明に使用される支持体としては、特に制限はないが、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも、前記支持体表面を兼ねることができるポリエステルフィルムが特に好ましい。なお、本発明の平版印刷版用支持体及びそれを用いた平版印刷版用原版に使用される支持体が、前記支持体表面と兼ねている場合は、前記支持体表面について詳述したものを用いることができ、前記のように本発明の平版印刷版用原版の親水性層の高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましい。

【0070】本発明に使用される好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。こ

のように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度、好ましくは 0.15 mm ~ 0.4 mm、特に好ましくは 0.2 mm ~ 0.8 mm である。

【0071】（光熱変換物質）なお、本発明の平版印刷版用原版を IR レーザーなどで画像記録する場合には、該光エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換物質を該平版印刷版用原版のどこかに含有させておくことが好ましい。該光熱変換物質を含有させておく部分としては、例えば、親水性層、支持体表面層、支持体のいずれかもしくは支持体表面層と支持体との間に添加してもよい。

【0072】本発明の平版印刷版用原版において、含有させてもよい光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を有効に吸収する染料、顔料または金属である。

【0073】染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラソロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭 58-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開昭 59-202829 号、特開昭 60-78787 号等に記載されているシアニン染料、特開昭 58-173696 号、特開昭 58-181690 号、特開昭 58-194595 号等に記載されているメチン染料、特開昭 58-112793 号、特開昭 58-224793 号、特開昭 59-48187 号、特開昭 59-73996 号、特開昭 60-52940 号、特開昭 60-63744 号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭 58-112792 号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許 434,875 号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0074】また、米国特許第 5,156,938 号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3,881,924 号記載の置換アリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号（米国特許第 4,327,169 号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051 号、同 58-220143 号、同 59-41363 号、同 59-84248 号、同 59-84249 号、同 59-146

063 号、同 59-146061 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号記載のシアニン色素、米国特許第 4,283,475 号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5-13514 号、同 5-19702 号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第 4,756,993 号明細書中に式 (I)、(II) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0075】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977 年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC 出版、1986 年刊）、「印刷インキ技術」CMC 出版、1984 年刊）に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0076】これらの染料又は顔料は、光熱変換物質含有層全固形分の 0.01 ~ 50 重量%、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%、染料の場合特に好ましくは 0.5 ~ 10 重量%、顔料の場合特に好ましくは 3.1 ~ 10 重量%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が 0.01 重量%未満であると感度が低くなり、また 50 重量%を越えると光熱変換物質含有層の膜強度が弱くなる。

【0077】〔現像液〕必要に応じて加熱処理を行った後、本発明の平版印刷版用原版のうちアルカリ現像を要するものについては、アルカリ性水溶液にて現像される。アルカリ現像に用いられる現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、第 3 リン酸カリウム、第 3 リン酸アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、第 2 リン酸カリウム、第 2 リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、

水酸化アンモニウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は 10 単独若しくは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

【0078】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

【実施例 1】ポジ型感光性平版印刷版用原版

（親水性層の作成）支持体表面層（支持体兼用）として膜厚 188 μ の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（A4100、東洋紡（株）社製）を用い、グロー処理として平版マグネトロンスパッタリング装置（芝浦エレクトック製 CFS-10-EP70）使用を使用し、下記の条件で酸素グロー処理を行った。（初期真空：9X10E-6 torr、酸素圧力：6.8X10E-3 torr、RF グロー 1.5 KW、処理時間 60 sec）次に、グロー処理したフィルムを窒素バブルしたアクリル酸水溶液（10 Wt %）に 70℃ で 7 時間浸漬した。浸漬した膜を水にて 8 時間洗浄することによるアクリル酸が表面にグラフトポリマー化された親水性層を得た。得られた親水性層の接触角（空中水滴、協和界面科学

（株）製、CA-Z）を測定したところ、12° であった。このようにして作製した親水性層上にポジの感光層として以下の画像形成層を塗布し、ポジ型感光性平版印刷版用原版を作製し、露光、現像および印刷性評価を行った。

【0079】（画像形成層処方）

（アルカリ可溶性ポリマー・ナフトキノン-1，2-ジアジド系（コンベンショナルポジ系））ナフトキノン-1，2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化合物 0.9 g、ピクトリアピュアブルー BOH、0.05 g、クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂（メタ、パラ比 6：4、重量平均分子量 1800）2.0 g、メチルエチルケトン 20 g、メチルアルコール 7 g からなる組成物を前記の親水性に塗布したものを実施例 1 のポジ型平版印刷版用原版とした。得られた実施例 1 のポジ型平版印刷版用原版を富士フィルム社製ステップガイドを通して PS ライトで露光した後、富士フィルム社製現像液 DP-4（1：8）を仕込んだ自動現像機を通して処理した。ついでハイデル KOD-DR 印刷機で印刷した。非画像部に汚れない良好な印刷物が 4,000 枚得られた。

【0080】〔実施例 2-5〕親水性モノマーとして下記の表 1 に示すモノマーを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、感光性平版印刷版用原版を作製し、露光、現像および印刷性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0081】

【表 1】

実施例	親水性モノマー	親水性層の接触角（度）	印刷性能（6000 枚での汚れ性）
2	アクリルアミド	10	汚れ無し
3	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	15	汚れ無し
4	4-スチレンスルホン酸 Na	8	汚れ無し
5	2-ヒドロキシエチルアクリレート	13	汚れ無し

【0082】〔実施例 6〕

ネガ型感熱性平版印刷版用原版

支持体および親水性層は実施例 1 と同様のものを使用した。但し、画像形成層である感熱層は下記処方の組成物を塗布し、ネガ型感光性平版印刷版用原版を作製し、露光、現像および印刷性を評価した。

【0083】（画像形成層処方）IRG22（IR 染料、日本化薬製）0.1 g、下記架橋剤 A0.21 g、フェノールホルムアルデヒドノボラック（重量平均分子量 12000）2.1 g、ジフェニルヨードニウム-9，10-ジメトキシアントラセンスルホネート 0.02 g、メガファック F-176（大日本インキ化学工業

（株）製フッ素系界面活性剤）0.06 g、メチルエチルケトン 15 g、2-メトキシ-1-プロパノール 12 g からなる組成物を前記実施例 1 と同様の支持体に塗布したものを実施例 6 のネガ型感熱性平版印刷版用原版とした。得られた実施例 6 のネガ型平版印刷版を、ヒートモードレーザとしての半導体レーザ（波長 825 nm、ビーム径：1/e² = 6 μ m）を用い、線速度 8 m/s で版面出力 110 mW に調節し、露光した。露光後 110℃ で 1 分間加熱処理した後、富士写真フィルム（株）製現像液、DP-4（1：8）、リンス液 FR-3（1：7）を仕込んだ自動現像機を通して処理した。ついで富士写真フィルム（株）製ガム GU-7（1：

1)で版面を処理し、ハイドルKOR-D機で印刷した。非画像部に汚れのない良好な印刷物が6,000枚得られた。次にこの実施例6のネガ型平版印刷版を45℃、相対湿度75%で保存し、同様の処理をしたが、同様に非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られた。この際得られた印刷枚数は5,000枚であった。

【0084】(架橋剤Aの合成) 1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20gを水酸化カリウム水溶液(10%)100mlに溶解させた。この反応液にホルマリン(37%)60mlを室温で攪拌しながら1時間かけて滴下した。反応液を室温にてさらに6時間攪拌した後、硫酸水溶液中に投入し、晶析させた。得られたペースト状沈殿をよく水洗した後、メタノール30mlを用いて再結晶することにより、白色粉末を得た。収量20g。得られた化合物は、NMRにより1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメチロール化合物であることがわかった。逆相HPLC(カラム: Shimadzu CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒: メタノール/水=60/40→90/10)によるヘキサメチロール化合物の純度は92%であった。このヘキサメチロール化合物20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え12時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、白色固体を得た。収量22g。得られた化合物は、NMRにより1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメトキシメチ親水性層の親水性が高くかつ支持体との結合力が優れ、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる、ポジ型またはネガ型の平版印刷版用原版を提供することである。

逆相HPLC(カラム: Shimadzu CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒: メタノール/水=60/4

表2

パラメータ	支持体例4	支持体例5
	触針式2次元	触針式2次元
Ra	0.21 μ m	0.31 μ m
Ry	1.85 μ m	2.9 μ m
Rz	1.54 μ m	2.3 μ m
Sm	19 μ m	19 μ m
S	13 μ m	13 μ m
Rt	1.9 μ m	2.9 μ m
Rp	1.4 μ m	1.5 μ m
Rv	3.1 μ m	3.5 μ m

【0090】上記のようにして作製した親水性層上にボジの感光層として、実施例1で用いた画像形成層を塗布したものを実施例7~11のポジ型平版印刷版用原版と

0→90/10)によるヘキサメトキシメチル化合物の純度は90%であった。

【0085】本発明にかかわる上記各実施例の平版印刷版用原版はいずれも、非画像部に汚れのない良好な印刷物が4,000枚以上得られ、満足すべき結果を得た。

【0086】(実施例7) ポジ型感光性平版印刷版用原版

〔(支持体1-5+親水性層)の作製〕下記の表面凹凸支持体1-5を使用し、その上に次の光グラフト方法を用いてアクリル酸が表面にグラフトポリマー化された親水性層を得た。得られた親水性層の接触角(空中水滴、協和界面科学(株)製、CA-Z)を測定したところ、10°であった。

【0087】(光グラフト方法) アクリル酸50g、過ヨウ素酸ナトリウム0.03g、水200gからなる光グラフト重合溶液をバイレックス(登録商標)製のガラス容器に入れ、その中に下記PETフィルムを浸漬した。次に容器をArガスで置換し、その後400Wの高圧水銀灯(理工科学産業(株)製UVL-400P)を使用し、ガラス容器を水銀灯から10cmの距離を離して30分間光照射した。反応した膜を40℃の温水にて8時間洗浄した。

【0088】(表面凹凸支持体1-5)

(支持体例1) 表面粗さRa(中心線平均粗さ)0.7 μ m, Ry(最大高さ粗さ)7 μ mである膜厚188 μ mのサンドブラストしたPETフィルム(パナック工業(株)社製)(支持体例2) 平均粒径1.2 μ mのシリカを3.5重量%配合して作成した中心線平均表面粗さが0.18 μ mである膜厚188 μ m PETフィルム

(支持体例3) 平均粒径3.5 μ mのアルミナを1.0重量%配合した中心線平均粗さが0.28 μ mでフィルム厚さ188 μ mのPETフィルム

(支持体例4, 5) 下記表2に示す2次元の表面粗さを有する188 μ 厚みのサンドブラスト処理されたPETフィルム

【0089】

【表2】

した。また実施例1と同様の操作を行い、露光、現像および印刷性評価を行った。印刷性の評価結果を表3に示す。非画像部に汚れのない良好な印刷物が20,000

枚得られた。

【0091】

【表3】

表3

実施例	印刷原版	親水性層	支持体	印刷結果
7	7	アクリル酸 グラフト	1	汚れなし
8	8	同上	2	汚れなし
9	9	同上	3	汚れなし
10	10	同上	4	汚れなし
11	11	同上	5	汚れなし

【0092】〔実施例12〕

ネガ型感熱性平版印刷版用原版

支持体および親水性層は実施例1と同様のものを使用した。但し、画像形成層である感光層は上記実施例6と同様の組成物を塗布し、ネガ型感光性平版印刷版用原版を作製し、露光、現像および印刷性を評価した。非画像部に汚れのない良好な印刷物が20,000枚得られた。

【0093】次にこの実施例12のネガ型平版印刷版を45℃、相対湿度75%で保存し、同様の処理をしたが、同様に非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られた。この際得られた印刷枚数は7,000枚であった。

【0094】本発明にかかわる上記実施例7～11の平版印刷版用原版はいずれも、非画像部に汚れのない良好な印刷物が20,000枚得られ、満足すべき結果を得

た。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の平版印刷版用支持体は、支持体上に、支持体表面と直接化学的に結合し、かつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を有する平版印刷版用支持体上に、画像形成層を設け、更に好ましくは前記支持体表面が粗面化されていることにより、親水性層の親水性が高くかつ支持体との結合力が優れ、それを用いることにより特に印刷汚れ性が著しく改善され、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる、ポジ型またはネガ型の平版印刷版用原版を提供することができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
G03F 7/00	503	G03F 7/00	503
7/09	501	7/09	501
// C08L101:00		C08L101:00	

(72)発明者 青島 徳生

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB03 AC01 AD01 AD03
DA20 DA36 FA03 FA17
2H096 AA06 AA07 AA08 BA01 BA09
CA05 EA02 GA08
2H114 AA04 AA22 AA23 AA24 AA30
BA01 DA03 DA34 DA41 DA48
DA55 DA56 DA60 DA61 EA02
EA05
4F006 AA01 AA02 AA15 AA20 AA22
AA33 AA34 AA35 AA37 AA38
AB24 AB32 AB42 AB43 BA10
CA03 DA04 EA03 EA04